# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN



(11)Publication number:

2002-371236

(43) Date of publication of application: 26.12.2002

(51)Int.CI.

CO9D201/00 **B32B** B32B 27/00 B32B 27/18 CO8F CO8F CO9C CO9C CO9D CO9D CO9D CO9D171/00 CO9D2O1/02 GO2B GO9F 9/00

(21)Application number: 2001-

(71)Applicant: DAINIPPON PRINTING CO

179746

LTD

(22)Date of filing:

14.06.2001

(72)Inventor: SHINOHARA SEIJI

SHIODA SATOSHI

# (54) COATING COMPOSITION, ITS COATING FILM, ANTIREFLECTION COATING, ANTIREFLECTION FILM, AND IMAGE DISPLAY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a coating composition which is excellent in dispersibility, dispersion stability, storage stability, and applicability and can form a coating film having a low haze value and free from or resistant to the degradation caused by a photocatalytic action; a coating film, an antireflection coating, and an antireflection film formed from the composition; and an image display having the display surface covered with the antireflection coating. SOLUTION: This coating composition at least comprises (1) a finely particulate metal oxide having a primary diameter in the range of 0.01-0.1 μm, (2) a binder component curable with an ionizing radiation, (3) a dispersant having an anionic polar group, (4) an organic solvent, and (5) a zinc chelate compound.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] [Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

. [Number of appeal against examiner's decision of rejection]

 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



(19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顯公開番号 特開2002-371236 (P2002-371236A)

(43)公開日 平成14年12月26日(2002.12.26)

B 3 2 B 7/02 1 0 3 B 3 2 B 7/02 1 0 3 4 F 1 27/00 1 0 3 27/18 27/18 Z 4 J 0 C 0 8 F 2/44 C 0 8 F 2/44 A 4 J 0										$\overline{}$												
B32B 7/02 103 27/00 103 4月1 27/00 103 4月0 27/18 27/18 2 4月0 2 4月	•		,	7	,			•	識別	記号				FΙ						ĩ		h*(参考)
27/00   1 0 3   27/00   1 0 3   4 J 0   27/18   Z   4 J 0   27/18   Eatily 未請求 請求項の数15 OL (全 12 頁) 最終   (21) 出願番号   特願2001-179746(P2001-179746)   (71) 出願人 000002897   大日本印刷株式会社   東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 種   大日本印刷株式会社内   (72) 発明者   塩田   聡   東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 種   大日本印刷株式会社内   (72) 発明者   塩田   聡   東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 種   大日本印刷株式会社内   (74) 代理人 100099139	0	201/00	20	2	20	01/00	0						;	C 0	9 D	201/0	Ю				2 K	0 0 9
27/18   27/18   2 4 J 0   C 0 8 F 2/44   A 4 J 0   接套請求 未請求 請求項の数15 OL (全 12 頁) 最終   接顧2001-179746(P2001-179746)   (71)出願人 000002897   大日本印刷株式会社   東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 看 大日本印刷株式会社内 (72)発明者 塩田 聡   東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 看 大日本印刷株式会社内 (72)発明者 塩田 聡   東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 看 大日本印刷株式会社内 (74)代理人 100099139	2	7/02				7/02	2		10	3				В3	2 B	7/0	2		10	3	4 F	100
C 0 8 F 2/44       A 4 J 0         審査請求 未請求 請求項の数15 OL (全 12 頁) 最終         (21)出願番号 特願2001-179746(P2001-179746)       (71)出願人 000002897         大日本印刷株式会社 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番 大日本印刷株式会社内 (72)発明者 塩田 聡 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番 大日本印刷株式会社内 (72)発明者 塩田 聡 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番 大日本印刷株式会社内 (74)代理人 100099139	0	27/00	2	;	2	27/00	0		10	3						27/0	10		10	3	4 J	011
審査請求 未請求 請求項の数15 OL (全 12 頁) 最終  (21)出願番号 特願2001-179746(P2001-179746) (71)出願人 000002897 大日本印刷株式会社 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 を 大日本印刷株式会社内 (72)発明者 篠原 誠司 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 を 大日本印刷株式会社内 (72)発明者 塩田 聡 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 を 大日本印刷株式会社内 (74)代理人 100099139	8	27/18	2	;	2	27/18	8				-					27/1	8			Z	4 J	037
(21) 出願番号 特願2001-179746(P2001-179746) (71) 出願人 000002897 大日本印刷株式会社 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 看 (72) 発明者 篠原 誠司 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 看 大日本印刷株式会社内 (72) 発明者 塩田 聡 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 看 大日本印刷株式会社内 (74) 代理人 100099139	4	2/44				2/44	4	•						C 0	8 F	2/4	4			Α	4 J	038
(22)出願日 平成13年6月14日(2001.6.14)											_		審査請求	未請求	·請x	<b>找項の</b>	数15	OL	(全 1	2 頁)	最	終頁に
(22)出願日 平成13年6月14日(2001.6.14) 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1名(72)発明者 篠原 誠司 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1名大日本印刷株式会社内(72)発明者 塩田 聡 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1名大日本印刷株式会社内(74)代理人 100099139	特原	<u> </u>	号	一	号			特願2	001-	17974	16(P2	001 —	179746)	. (71)	出願	人 00	00002	2897				
(72)発明者 篠原 誠司 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 看 大日本印刷株式会社内 (72)発明者 塩田 聡 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 看 大日本印刷株式会社内 (74)代理人 100099139																大	日本	印刷株	式会社			
東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 看 大日本印刷株式会社内 (72)発明者 塩田 聡 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 看 大日本印刷株式会社内 (74)代理人 100099139	平局	(22)出願日			平成13年6月14日(2001.6.14)						東	京都	新宿区	市谷加	質叮一	工目	1番1号					
大日本印刷株式会社内 (72)発明者 塩田 聡 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 程 大日本印刷株式会社内 (74)代理人 100099139														(72)	発明	者 篠	瞑	誠司				
(72)発明者 塩田 聡 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 看 大日本印刷株式会社内 (74)代理人 100099139												,				東	京都	新宿区	市谷加	賀町一	丁目	1番1号
東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 看 大日本印刷株式会社内 (74)代理人 100099139														大	日本	印刷株	式会社	内				
大日本印刷株式会社内 (74)代理人 100099139												•		(72)	発明	者 塩	田	聡				
(74)代理人 100099139	٠															東	U京都	新宿区	市谷加	賀町一	丁目	1番1号
															•	大	七日才	印刷株	式会社	内		
<b>弁理士 光来出 良彦</b>														(74)	代理	人 10	00099	9139				
·																弁	理土	光来	出良	彦		
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	•							•														
																	•					
最終																					揖	終頁に

(54) 【発明の名称】 コーティング組成物、その塗膜、反射防止膜、反射防止フィルム、及び画像表示装置

## (57) 【要約】

【課題】 塗工液の分散性、分散安定性に優れ、保存性に優れ、塗工適正にも優れたコーティング組成物であって、塗膜とした場合に、ヘイズ値が小さく、光触媒作用による劣化を消失又は抑制することができる、コーティング組成物、該コーティング組成物を用いて形成された塗膜、反射防止膜、反射防止フィルム、該反射防止膜で表示面を被覆した画像表示装置を提供する。

【解決手段】 コーティング組成物は、少なくとも、(1) 0 01~0 1  $\mu$  mの範囲の一次粒子径を有する金属酸化物微粒子、(2) 電離放射線硬化性のバインダー成分、(3) アニオン性の極性基を有する分散剤、(4) 有機溶剤、及び(5) 亜鉛キレート化物からなる。

## ・【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも、(1) 0. 01~0. 1 μ mの範囲の一次粒子径を有する金属酸化物微粒子、

(2)電離放射線硬化性のパインダー成分、(3)アニオン性の極性基を有する分散剤、(4)有機溶剤、及び、(5)亜鉛キレート化物を含むことを特徴とするコーティング組成物。

【請求項2】 少なくとも、(1) 0. 01~0. 1 µ mの範囲の一次粒子径を有する金属酸化物微粒子、

(2)電離放射線硬化性のバインダー成分、(3)アニオン性の極性基を有する分散剤、及び、(4)有機溶剤、を含む分散液に、(5)亜鉛キレート化物が添加されて調製されたことを特徴とするコーティング組成物。

【請求項3】 少なくとも、(1) 亜鉛キレート化物で被覆された、0.01~0.1 $\mu$ mの範囲の一次粒子径を有する金属酸化物微粒子、(2) 電離放射線硬化性のパインダー成分、(3) アニオン性の極性基を有する分散剤、及び、(4)有機溶剤、を含むことを特徴とするコーティング組成物。

【請求項4】 前記金属酸化物微粒子は、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化錫、酸化セリウム、酸化アンチモン、インジウム錫混合酸化物及びアンチモン錫混合酸化物からなる高屈折率の金属酸化物微粒子の群から選ばれた1種又は2種以上の金属酸化物微粒子である請求項1、2又は3記載のコーティング組成物。

【請求項5】 前記分散剤は、エチレンオキサイド鎖の骨格を有する主鎖にアニオン性の極性基からなる側鎖又はアニオン性の極性基を有する側鎖が結合した分子構造を有し、数平均分子量が2,000から20,000の化合物であることを特徴とする請求項1、2又は3記載のコーティング組成物。

【請求項6】 前記バインダー成分は、分子中に水酸基を残したバインダー成分であることを特徴とする請求項 1、2又は3記載のコーティング組成物。

【請求項7】 分子中に水酸基を残した前記バインダー成分が、ペンタエリスリトール多官能アクリレート、ジペンタエリスリトール多官能アクリレート、ペンタエリスリトール多官能メタクリレート及びジペンタエリスリトール多官能メタクリレートよりなる群から選ばれる1種又は2種以上の成分であることを特徴とする請求項6記載のコーティング組成物。

【請求項8】 前記金属酸化物微粒子10重量部に対して、前記パインダー成分を4~20重量部、及び、分散剤を2~4重量部の割合で含有することを特徴とする請求項1、2又は3記載のコーティング組成物。

【請求項9】 前記有機溶剤は、ケトン系溶剤であることを特徴とする請求項1、2又は3記載のコーティング組成物。

【請求項10】 光開始剤として、1-ヒドロキシーシ クロヘキシルーフェニルーケトン及び/又は2-メチル -1 [4-(メチルチオ) フェニル] -2-モルフオリノプロパン-1-オンを含有することを特徴とする請求項1、2又は3記載のコーティング組成物。

【請求項11】 前記有機溶剤は、コーティング組成物の全固形分0.5~50重量部に対して、50~99.5重量部の割合で配合されていることを特徴とする請求項1、2又は3記載のコーティング組成物。

【請求項12】 請求項1乃至11のいずれか1項に記載のコーティング組成物を被塗工体の表面に塗布し、硬化させることにより得られ、硬化後膜厚が0.05~0.2 $\mu$ mの時に、屈折率が1.55~2.00で、且つ、JIS-K7361-1に規定に従って基材と一体の状態で測定したヘイズ値を、該基材だけのヘイズ値と変わらないか又は該基材だけのヘイズ値との差が1%以内であることを特徴とする塗膜。

【請求項13】 光透過性を有し且つ互いに屈折率が異なる光透過層を二層以上積層してなり、前記光透過層のうちの少なくとも一層が請求項12記載の塗膜であることを特徴とする反射防止膜。

【請求項14】 光透過性を有する基材フィルムの少なくとも一面側に、光透過性を有し且つ互いに屈折率が異なる光透過層を二層以上積層してなり、該光透過層のうちの少なくとも一層が請求項12記載の塗膜であることを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項15】 請求項12記載の塗膜が液体表示装置の表面に適用されてなる画像表示装置。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、分散性、分散安定性、塗工適性に優れるコーティング組成物、及び、該コーティング組成物を用いて形成した塗膜に関する。具体的には、LCDやCRT等の表示面を被覆する反射防止膜を構成する層、特に、中屈折率層乃至高屈折率層を形成するのに適した、耐光性が向上したコーティング組成物、該コーティング組成物を用いて形成した塗膜の層を有する反射防止膜、及び該反射防止膜を適用した反射防止フィルム及び画像表示装置に関する。

[0002]

【従来の技術】液晶ディスプレー(LCD)や陰極管表示装置(CRT)等の画像表示装置の表示面は、その視認性を高めるために、蛍光燈などの外部光源から照射された光線の反射が少ないことが求められる。

【 O O O 3 】透明な物体の表面を屈折率の小さい透明皮膜で被覆することにより反射率が小さくなることが従来から知られており、画像表示装置の表示面に高屈折率層または中屈折率層を形成し、さらにその上に低屈折率層を形成することにより、反射防止効果を向上させることが知られている。

【0004】このような反射防止膜の高屈折率層または 中屈折率層を形成する方法は、一般に気相法と塗布法に ・大別され、気相法には真空蒸着法、スパッタリング法等の物理的方法と、CVD法等の化学的方法とがあり、塗布法にはロールコート法、グラビアコート法、スライド。コート法、スプレー法、浸漬法、及び、スクリーン印刷法等がある。

【0005】気相法による場合には、高機能且つ高品質な薄膜の高屈折率層及び中屈折率層を形成することが可能だが、高真空系での精密な雰囲気の制御が必要であり、また、特殊な加熱装置又はイオン発生加速装置が必要であり、そのために製造装置が複雑で大型化するために必然的に製造コストが高くなるという問題がある。また、高屈折率層及び中屈折率層の薄膜を大面積化したり或いは複雑な形状を持つフィルム等の表面に薄膜を均一な膜厚に形成することが困難である。

【0006】一方、塗布法のうちスプレー法による場合には、塗工液の利用効率が悪く、成膜条件の制御が困難である等の問題がある。ロールコート法、グラビアコート法、スラードコート法、浸漬法及びスクリーン印刷法等による場合には、成膜原料の利用効率が良く、大量生産や設備コスト面での有利さがあるが、一般的に、塗布法により得られる高屈折率層及び中屈折率層は、気相法により得られるものと比較して機能及び品質が劣るという問題点がある。

【 O O O 7 】近年、優れた品質を有する高屈折率層及び中屈折率層の薄膜を形成し得る塗布法として、有機物からなるバインダーの溶液中に酸化チタンや酸化スズ等の屈折率の高い金属酸化物微粒子を分散させた塗工液を基板上に塗布し、高屈折率塗膜或いは中屈折率塗膜を形成する方法が提案されている。

#### [8000]

【0009】本発明の目的は、上記技術要求を鑑み、塗工液の分散性、分散安定性に優れ、保存性に優れ、塗工適正にも優れたコーティング組成物であって、塗膜とした場合に、ヘイズ値が小さく、光触媒作用による劣化を消失又は抑制することができる、コーティング組成物、

該コーティング組成物を用いて形成された塗膜、反射防止膜、反射防止フィルムを提供し、さらには、該反射防止膜で表示面を被覆した画像表示装置を提供することである。

#### [0010]

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するための本発明のコーティング組成物は、少なくとも、(1) 0.01~0.1  $\mu$  mの範囲の一次粒子径を有する金属酸化物微粒子、(2)電離放射線硬化性のバインダー成分、(3)アニオン性の極性基を有する分散剤、(4)有機溶剤、及び(5)亜鉛キレート化物からなることを特徴とする。

【 O O 1 1】本発明のコーティング組成物における、前 記金属酸化物微粒子と亜鉛キレート化物の共存の実施の 形態は、少なくとも、 (1) O. O 1 ~ O. 1  $\mu$  mの範 囲の一次粒子径を有する金属酸化物微粒子、 (2) 電離 放射線硬化性のパインダー成分、 (3) アニオン性の極性基を有する分散剤、及び、 (4) 有機溶剤を含む分散液に、 (5) 亜鉛キレート化物が添加されて調製されたことを特徴とする。

【〇〇12】本発明のコーティング組成物における、前記金属酸化物微粒子と亜鉛キレート化物の上記とは別の共存の実施の形態は、少なくとも、(1)亜鉛キレート化物で被覆された、〇、〇1~〇、1μmの範囲の一次粒子径を有する金属酸化物微粒子、(2)電離放射線硬化性のバインダー成分、(3)アニオン性の極性基を有する分散剤、及び(4)有機溶剤からなることを特徴とする。

【0013】本発明のコーティング組成物は、酸化チタン(屈折率:2.70)、酸化ジルコニウム(屈折率:2.10)、酸化亜鉛(屈折率:1.95)、酸化錫(屈折率:2.00)、酸化セリウム(屈折率:2.20)、酸化アンチモン(屈折率:2.04)、インジウム錫混合酸化物(屈折率:1.95~2.00)及びアンチモン錫混合酸化物(屈折率:1.75~1.85)からなる高屈折率の金属酸化物微粒子の群から選ばれることができ、これらの1種又は2種以上を含有しているので、金属酸化物微粒子の種類又は添加量を変化させることにより、塗膜の屈折率を中屈折率乃至高屈折率の範囲で容易に調節することができる。

【 O O 1 4 】本発明のコーティング組成物においては、 塗膜の屈折率を高める金属酸化物微粒子に対して亜鉛キ レート化物が共存しているので、金属酸化物微粒子の光 触媒作用が亜鉛キレート化物により消失又は抑制され、 塗膜とした場合に光触媒作用が原因の塗膜の劣化が消失 又は抑制されたものとなる。したがって、バインダー成 分の塗膜の劣化に伴う塗膜の強度低下や、黄変現象が起 こり難い。

【OO15】本発明のコーティング組成物には、アニオン性の極性基を有する分散剤が配合されているので、金

「属酸化物微粒子の優れた分散性及び分散安定性を有しており、屈折率が中屈折率乃至高屈折率に調節された、へ」イズ値の小さい透明膜を形成することができ、ポットライフも長い。

【0016】また、本発明のコーティング組成物は塗工 適性にも優れ、均一な大面積薄膜を容易に形成すること ができる。

【0017】本発明の塗膜は、上記本発明のコーティング組成物を被塗工体の表面に塗布し硬化させることにより得られる。硬化後の塗膜は、光触媒活性を低下又は消失させる亜鉛キレート化物と、0.01~0.1  $\mu$  mの範囲の一次粒子径を有する金属酸化物微粒子、及び、アニオン性の極性基を有する分散剤が、硬化したパインダー中に均一に混合されてなるものである。

【0018】この塗膜は、透明性が高く、ヘイズ値が小さく、また、金属酸化物微粒子の配合量をコントロールして屈折率を調節できるので、反射防止膜を構成する一層又は二層以上の光透過層として好適に利用できる。

【0019】本発明によれば、硬化後膜厚が $0.05\sim$ 0.2  $\mu$  mの塗膜を形成した時に、屈折率を $1.55\sim$ 2.00の範囲に調節し、且つ、JIS-K7361-1の規定に従って基材と一体の状態で測定したヘイズ値を、前記基材だけのヘイズ値と変わらないか又は前記基材だけのヘイズ値との差が1%以内に抑制することが可能である。

【0020】本発明の反射防止膜は、光透過性を有し且つ互いに屈折率が異なる光透過層を二層以上積層してなり、前記光透過層のうちの少なくとも一層が、前記本発明の塗膜であることを特徴とする。

【0021】本発明の反射防止フィルムは、光透過性を有する基材フィルムの少なくとも一面側に、光透過性を有し且つ互いに屈折率が異なる光透過層を二層以上積層してなり、前記光透過層のうちの少なくとも一層が、前記本発明の塗膜であることを特徴とする。

【0022】本発明の画像表示装置は、反射防止膜により表示面を被覆した画像表示装置であって、前記反射防止膜は、光透過性を有し且つ互いに屈折率が異なる光透過層を二層以上積層してなり、前記光透過層のうちの少なくとも一層が、前記本発明の塗膜であることを特徴とする。

#### [0023]

【発明の実施の形態】以下において本発明を詳しく説明 する。

#### 【0024】金属酸化物微粒子

上記必須成分のうち金属酸化物微粒子は、本発明のコーティング組成物を用いて形成する塗膜の屈折率を所望の値に調節するための主要成分である。前記した金属酸化物微粒子は何れも屈折率が高く、且つ、無色であるか又はほとんど着色していないので、屈折率を調節するための成分として適している。

【0025】金属酸化物微粒子は、塗膜の透明性を低下させないために、いわゆる超微粒子サイズのものを用いる。ここで、「超微粒子」とは、一般的にサブミクロンオーダーの粒子のことであり、一般的に「微粒子」と呼ばれている数 $\mu$ mから数100 $\mu$ mの粒径を有する粒子よりも粒径の小さいものを意味している。すなわち本発明において金属酸化物微粒子は、一次粒子径が0.01 $\mu$ m以上であり、且つ、0.1 $\mu$ m以下、好ましくは0.03 $\mu$ m以下のものを用いる。平均粒子径が0.01 $\mu$ m未満のものは、コーティング組成物中に均一に分散させることが困難であり、ひいては、金属酸化物微粒子を均一に分散させた塗膜が得られなくなる。また、平均粒子径が0.1 $\mu$ m超のものは、塗膜の透明性を損なうので好ましくない。

【 O O 2 6 】金属酸化物微粒子の一次粒子径は、走査型電子顕微鏡(SEM)等により目視計測してもよいし、動的光散乱法や静的光散乱法等を利用する粒度分布計等により機械計測してもよい。金属酸化物微粒子の一次粒子径が上記範囲内であれば、その粒子形状が球状であっても針状であっても、その他どのような形状であっても本発明に用いることができる。

【0027】本発明で使用できる金属酸化物微粒子として、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化銀、酸化セリウム、酸化アンチモン、インジウム錫混合酸化物及びアンチモン錫混合酸化物は、多かれ少なかれ光触媒活性を有しているので、、これらの金属酸化物微粒子を単に含むコーティグ組成物を用いて塗膜を形成すると、光触媒作用によって塗膜を形成しているバインダー樹脂間の化学結合が切れて塗膜強度が低下したり、塗膜が黄変して塗膜の透明度が下がり、ヘイズ値が上昇しやすいという不都合がある。本発明では、このような不都合を取り除くために金属酸化物微粒子に亜鉛キレート化物を共存させ、金属酸化物微粒子の光触媒活性を低下又は消失させている。

【 O O 2 8 】金属酸化物微粒子に亜鉛キレート化物を共存させる好ましい方法には、金属酸化物微粒子を有機溶剤中に分散させた分散液中に、亜鉛キレート化物を添加し、必要に応じてpH及び/又は温度条件を変えることで、金属酸化物微粒子の表面に所望の亜鉛キレート化物を物理化学的に吸着させて共存させる方法、或いは亜鉛キレート化物で金属酸化物微粒子を被覆する方法が挙げられる。金属酸化物微粒子の表面を亜鉛キレート化物により被覆するには、亜鉛キレート化物を有機溶剤中に溶解させておき、この溶液中に金属酸化物微粒子を分散させた後に、有機溶剤を完全に蒸発除去することにより、被覆することができる。

【0029】金属酸化物微粒子の好ましい例としての酸化チタンには、ルチル型、アナターゼ型、アモルファス型があるが、本発明においてはアナターゼ型やアモルファス型と比べてルチル型酸化チタンが屈折率が高いので

が好ましく使用できる。

【0030】金属酸化物微粒子を分散させるために後述するようにアニオン性の極性基は酸化チタン微粒子との・親和性が大きいので、アニオン性の極性基を有する分散剤を配合することにより、金属酸化物微粒子、特に、酸化チタン微粒子を効率よく分散させることができる。

## 【0031】亜鉛キレート化物

本発明に使用できる亜鉛キレート化物には、亜鉛アセチルアセトナート Zn (CH3 COCHCOC H3)2、安息香酸亜鉛 Zn (C6 H5 COO)2、酢酸亜鉛 Zn (CH3 COO)2、2ーエチルヘキシル酢酸亜鉛 Zn (CH3 (CH2)3 CH (C2 H5) COO)2等が挙げられる。

#### 【0032】バインダー成分

本発明のコーティング組成物中の電離放射線硬化性のバインダー成分は、本発明のコーティング組成物に成膜性や、基材や隣接する層に対する密着性を付与するために、必須成分として配合される。電離放射線硬化性のバインダー成分は、コーティング組成物中において重合していないモノマー又はオリゴマーの状態で存在しているので、コーティング組成物の塗工適性に優れ、均一な大面積薄膜を形成しやすい。また、塗膜中のバインダー成分を塗工後に重合、硬化させることにより十分な塗膜強度が得られる。

【〇〇33】電離放射線硬化性のバインダー成分として は、紫外線や電子線のような電離放射線の照射により直 接、又は開始剤の作用を受けて間接的に重合反応を生じ る官能基を有するモノマー又はオリゴマーを用いること ができる。本発明においては、主に、エチレン性二重結 合を有するラジカル重合性のモノマーやオリゴマーを用 いることができ、必要に応じて光開始剤が組み合わせら れる。しかしながら、その他の電離放射線硬化性のバイ ンダー成分を用いることも可能であり、例えば、エポキ シ基含有化合物のような光カチオン重合性のモノマーや オリゴマーを用いてもよい。光カチオン重合性のバイン ダー成分には、必要に応じて光カチオン重合開始剤が組 み合わせて用いられる。バインダー成分の分子間で架橋 結合が生じるように、バインダー成分であるモノマー又 はオリゴマーは、重合性官能基を2 個以上有する多官能 性のバインダー成分であることが好ましい。

【0034】エチレン性二重結合を有するラジカル重合性のモノマー及びオリゴマーとしては、具体的には、2ーヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2ーヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブテルアクリレート、2ーヒドロキシー3ーフエノキシプロピルアクリレート、カルボキシポリカプロラクトンアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド等の単官能(メタ)アクリレート・ペンタエリスリトールトリアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレ

ート等のジアクリレート: トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート 等のトリ (メタ) アクリレート: ペンタエリスリトールテトラアクリレート誘導体やジペンタエリスリトールペンタアクリレート等の多官能 (メタ) アクリレート、或いは、これらのラジカル重合性モノマーが重合したオリゴマーを例示することができる。ここで「(メタ) アクリレート」とは、アクリレート及び/又はメタクリレートを意味する。

【 O O 3 5 】電離放射線硬化性のバインダー成分のうちでも、分子中に水酸基を残したバインダー成分を用いるのが好ましい。水酸基もアニオン性の極性基であることから、当該バインダー成分は金属酸化物微粒子との親和性が高く、分散助剤として作用する。従って、該バインダー成分を用いると、コーティング組成物中および塗膜中での酸化チタンの分散性が向上し、また、分散剤の使用量を減らす効果がある。分散剤はバインダーとしては機能しないので、分散剤の配合割合を減らすことによって塗膜強度の向上を図ることができる。

【0036】分子中に水酸基を残したバインダー成分と しては、ペンタエリスリトール多官能(メタ)アクリレ ートまたはジペンタエリスリトール多官能(メタ)アク リレートをバインダー樹脂の骨格とし、該分子中に水酸 基を残したものを用いることができる。すなわち、その ようなバインダー成分は、一分子のペンタエリスリトー ル又はジペンタエリスリトールに2分子以上の(メタ) アクリル酸がエステル結合しているが、ペンタエリスリ トール又はジペンタエリスリトールの分子中にもともと ある水酸基の一部はエステル化されないまま残っている ものであり、例えば、ペンタエリスリトールトリアクリ レートを例示することができる。ペンタエリスリトール 多官能アクリレート及びジペンタエリスリトール多官能 アクリレートは、一分子中にエチレン性二重結合を2個 以上有するので、重合時に架橋反応を起こし、高い塗膜 強度が得られる。

#### 【〇〇37】光開始剤

ラジカル重合を開始させる光開始剤としては、例えば、
1ーヒドロキシーシクロヘキシルーフェニルーケトン、
2ーメチルー1 [4ー(メチルチオ) フェニル] ー2ーモルフオリノプロパンー1ーオン、ベンジルジメチルケトン、1ー(4ードデシルフェニル)ー2ーヒドロキシー2ーメチルー1ーフェニルプロパンー1ーオン、1ー(4ーイソプロピルフェニル)ー2ーヒドロキシー2ーメチルプロパンー1ーオン、ペンゾフエノン等を例示できる。これらのうちでも、1ーヒドロキシーシクロペキシルーフェニルーケトン、及び、2ーメチルー1[4ー(メチルチオ)フェニル]ー2ーモルフオリノプロパンー1ーオンは、少量でも電離放射線の照射による重反応を開始し促進するので、本発明において好ましく用い

\* られる。これらは、いずれか一方を単独で、又は、両方を組み合わせて用いることができる。これらは市販品に も存在し、例えば、1ーヒドロキシーシクロヘキシルー \* フェニルーケトンはイルガキュアー 184 (Irga cure 184)の商品名で日本チバガイギー社から 入手できる。

### 【0038】分散剤

アニオン性の極性基を有する分散剤は、金属酸化物微粒子、特に、酸化チタン微粒子に対して親和性の高いアニオン性の極性基を有しており、本発明のコーティング組成物における金属酸化物微粒子に対して分散性を付与するために配合される。アニオン性の極性基としては、例えば、カルボキシル基、リン酸基、水酸基などが該当する。

【0039】アニオン性の極性基を有する分散剤として は、具体的には、ビックケミー・ジャパン社がディスパ ービックの商品名で供給する製品群、すなわち、Disper byk-1 11, Disperbyk -110, Disperbyk -116, Dis perbyk -140, Disperbyk -161, Disperbyk -162, Disperbyk -163, Disperbyk -164, Disperbyk -170, Disperbyk -171 , Disperbyk -174 , Disperbyk -180, Disperbyk-182 等を例示することができる。 【0040】これらのうちでも、エチレンオキサイド鎖 の骨格を有する主鎖に上記したようなアニオン性の極性 基からなる側鎖又はアニオン性の極性基を有する側鎖が 結合した分子構造を有し、数平均分子量が2,000か ら20、000の化合物を用いると、特に良好な分散性 が得られ好ましい。数平均分子量は、GPC(ゲル浸透) クロマトグラフィー)法により測定することができる。 このような条件に合うものとして、上記ディスパービッ クシリーズの中ではディスパーピック163 (Disperbyk-163) が挙げられる。

#### 【0041】有機溶剤

本発明のコーティング組成物の固形成分を溶解分散するための有機溶剤は特に制限されず、種々のもの、例えば、イソプロピルアルコール、メタノール、エタノール等のアルコール類;メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類;酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類;ハロゲン化炭化水素;トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素;或いはこれらの混合物を用いることができる。

【0042】本発明においては、ケトン系の有機溶剤を用いるのが好ましい。本発明のコーティング組成物をケトン系溶剤を用いて調製すると、基材表面に容易に薄く均一に塗布することができ、且つ、塗工後において溶剤の蒸発速度が適度で乾燥むらを起こし難いので、均一な薄さの大面積塗膜を容易に得ることができる。ケトン系溶剤としては、1種のケトンからなる単独溶剤、2種以上のケトンからなる混合溶剤、及び、1種又は2種以上のケトンと共に他の溶剤を含有しケトン溶剤としての性

質を失っていないものを用いることができる。好ましくは、溶剤の70重量%以上、特に80重量%以上を1種又は2種以上のケトンで占められているケトン系溶剤が用いられる。

【0043】有機溶剤としてケトン系溶剤を用い、金属酸化物微粒子の表面を上記したような有機化合物及び/又は有機金属化合物で被覆することにより、特に塗工適性に優れたコーティング組成物が得られ、均一な大面積薄膜を容易に形成できるようになる。この場合でも、アニオン性の極性基を有する分散剤として上記したようなエチレンオキサイド系の分散剤、すなわち、エチレンオキサイド鎖の骨格を有する主鎖にアニオン性の極性基からなる側鎖又はアニオン性の極性基を有する側鎖が結合した分子構造を有し、数平均分子量が2,000から20,000の化合物を用いると、さらに好ましい。

#### 【0044】その他の成分

本発明のコーティング組成物は、上記の必須成分以外に、必要に応じて電離放射線硬化性のバインダー成分の 重合開始剤を含有するが、さらに、その他の成分を配合 してもよい。例えば、必要に応じて紫外線遮蔽剤、紫外 線吸収剤、表面調整剤(レベリング剤)などを用いるこ とができる。

#### 【0045】各成分の配合割合

各成分の配合割合は適宜調節可能であるが、一般的には、酸化チタン10重量部に対して、前記パインダー成分を4~20重量部、及びアニオン性の極性基を有する分散剤を4~10重量部の割合で配合する。ただし、バインダー成分として分子中に水酸基を残しているものを用いる場合には、当該パインダー成分が分散助剤として作用するので、アニオン性の極性基を有する分散剤のをて作用する分散剤を2~4重量部迄割合を低くして配合することができる。分散剤はバインダーとしては機能しないので、分散剤の配合割合を減らすことによって塗膜強度の向上を図ることができる。

【0046】光開始剤を本発明のコーティング組成物に含ませる場合には、バインダー成分100重量部に対して光開始剤を通常は3~8重量部の割合で配合することができる。

【0047】また、有機溶剤の量は、各成分を均一に溶解、分散することができ、調製後の保存時に凝集を来たさず、且つ、塗工時に希薄すぎない濃度となるように適宜調節する。この条件が満たされる範囲内で溶剤の使用量を少なくして高濃度のコーティング組成物を調製し、容量をとらない状態で保存し、使用時に必要分を取り出して塗工作業に適した濃度に希釈するのが好ましい。

【0048】有機溶剤の割合は、本発明のコーティング組成物中の固形分と有機溶剤の合計量を100重量部とした時に、本発明のコーティング組成物の全固形分05~50重量部に対して、前記有機溶剤を50~99

- 5 重量部の割合で配合するのが好ましく、さらに好ましくは、本発明のコーティング組成物の全固形分 10~3 〇重量部に対して、有機溶剤を70~90重量部の割合 で用いることにより、分散安定性に優れ、長期保存に適 したコーティング組成物が得られる。

## 【0049】コーティング組成物の調製

上記各成分を用いて本発明のコーティング組成物を調製するには、塗工液の一般的な調製法に従って分散処理すればよい。例えば、各必須成分及び各所望成分を任意の順序で混合し、得られた混合物にビーズ等の媒体を投入し、ペイントシェーカーやビーズミル等で適切に分散処理することにより、コーティング組成物が得られる。

## 【0050】 コーティング組成物の特徴

こうして得られた本発明のコーティング組成物は、必須成分として、所定の一次粒径を有し、亜鉛キレート化物が金属酸化物微粒子と均一に共存している。好ましい共存状態は、金属酸化物微粒子の表面に亜鉛キレート化物が物理化学的に吸着している状態や、亜鉛キレート化物で被覆された金属酸化物微粒子の状態が挙げられる。本発明のコーティング組成物は、このような共存状態の亜鉛キレート化物と金属酸化物微粒子が、電離放射線硬化性のバインダー成分、アニオン性の極性基を有する分散剤、有機溶剤を含む溶液中に均一に分散されている。

【0051】したがって、本発明のコーティング組成物は、透明性の阻害要因となる金属酸化物微粒子が均一に分散しているので、塗膜としたときにヘイズ値が非常に小さくなる特徴がある。すなわち、本発明のコーティング組成物中の金属酸化物微粒子の配合量をコントロールして屈折率を調節し、当該コーティング組成物を基付の被塗工体の表面に塗布し、透明性が高く、ヘイズにの小さい塗膜が得られる。従って、本発明のコーティング組成物は、反射防止膜を構成する1又は2以上の層を形成するのに適しており、特に、金属酸化物微粒子の配析を変えて調節できる屈折率の範囲から考えて、中屈折率層乃至高屈折率層を形成するのに適している。

【0052】また、本発明のコーティング組成物は、長期間に渡る分散安定性にも優れているのでポットライフが長く、長期間保存した後に使用する場合でも透明性が高く且つヘイズ値の小さい塗膜を形成することができる。

【0053】さらに、本発明のコーティング組成物は、 塗工適性に優れ、被塗工体の表面に、容易に薄く広く且 つ均一に塗布することができ、均一な大面積薄膜を形成 できる。特に、ケトン系溶剤を用いると蒸発速度が適度 で、塗膜の乾燥むらが生じ難いので、均一な大面積薄膜 を特に形成しやすい。

【0054】本発明のコーティング組成物を基材等の被 塗工体の表面に塗布し、乾燥し、電離放射線硬化させる ことによって、実質的に無色透明でヘイズ値の小さい塗 膜を形成することができる。

#### 【0055】被塗物

本発明のコーティング組成物を塗布する基材は特に制限されない。好ましい基材としては、例えば、ガラス板、トリアセテートセルロース(TAC)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ジアセチルセルロース、アセテートブチレートセルロース、ポリエーテルサルホン、アクリル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテル、トリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、(メタ)アクリロニトリル等の各種樹脂で形成したフィルム等を例示することができる。基材の厚さは、通常25μm~1000μm程度である。

## 【0056】塗膜形成方法

本発明のコーティング組成物は、例えば、スピンコート法、デイップ法、スプレー法、スライドコート法、バーコート法、ロールコーター法、メニスカスコーター法、フレキソ印刷法、スクリーン印刷法、ビードコーター法等の各種方法で基材上に塗布することができる。

【0057】本発明のコーティング組成物を基材等の被塗工体の表面に所望の塗工量で塗布した後、通常は、オーブン等の加熱手段で加熱乾燥し、その後、紫外線や電子線等の電離放射線を放射して硬化させることにより塗膜が形成される。

#### 【0058】塗膜の特徴

上記のようにして得られた塗膜は、光触媒活性を低下又は消失させる物質としての亜鉛キレート化物が、金属酸化物微粒子と共存しており、好ましくは、金属酸化物微粒子の表面に亜鉛キレート化物が物理化学的に吸着して共存しており、或いは、亜鉛キレート化物により金属酸化物微粒子が被覆されて共存しており、このような共存状態の亜鉛キレート化物と、金属酸化物微粒子がアニオン性の極性基を有する分散剤により、硬化した塗膜中に均一に分散している。そのために、塗膜のヘイズ値の上昇を抑制することができる。

【0059】本発明の塗膜は、反射防止膜を構成する1 又は2以上の層として好適に利用することができ、特に、金属酸化物超微粒子の種類及び配合量を変えて調節できる屈折率の範囲から考えて、中屈折率層乃至高屈折率層を形成するのに適している。本発明の塗膜は、光透過性を有し且つ互いに屈折率の異なる層(光透過層)を二層以上積層してなる多層型反射防止膜のうちの少なくとも一層を形成するのに用いることができる。なお、本明細書では、多層型反射防止膜の中で最も屈折率のよい層を高屈折率層と称し、最も屈折率の低い層を低屈折率層と称し、それ以外の中間的な屈折率を有する層を中屈折率層と称している。

【0060】本発明によれば、硬化後膜厚が0.05~ 0.2μmの塗膜を形成した時に、屈折率が1.55~ 2.00の範囲に調節し、且つ、JIS-K7361の 規定に従って基材と一体の状態で測定したヘイズ値が、 前記基材だけのヘイズ値と変わらないか又は前記基材だ けのヘイズ値との差が1%以内に抑制することが可能で ある。

【 O O 6 1 】また、反射防止膜で被覆する面、例えば画像表示装置の表示面に、本発明の塗膜をただ一層設けただけでも、被覆面自体の屈折率と本発明の塗膜の屈折率のパランスが丁度良い場合には反射防止効果が得られる。従って、本発明の塗膜は、単層の反射防止膜としても有効に機能する場合がある。

【OO62】本発明の塗膜は、特に、液晶表示装置(LCD)や陰極管表示装置(CRT)、プラズマディスプレイパネル(PDP)、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(ELD)等の画像表示装置の表示面を被覆する多層型反射防止膜の少なくとも一層、特に中屈折率層を形成するのに好適に用いられる。

#### 【0063】塗膜の適用例

図1は、本発明の塗膜を光透過層として含んだ多層型反射防止膜により表示面を被覆した液晶表示装置101の一例の断面を模式的に示したものである。液晶表示装置101は、表示面側のガラス基板1の一面にRGBの画素部2(2R、2G、2B)とブラックマトリックス層3を形成してなるカラーフィルター4を準備し、当該カラーフィルターの画素部2上に透明電極層5を設け、背面側のガラス基板6とカラーフィルター4とを、透明電極層5、7同士が向き合うようにして所定のギャップを空けて対向させ、周囲をシール材8で接着し、ギャップに液晶しを封入し、背面側のガラス基板6の外面に配かりである。

【0064】図2は、表示面側のガラス基板1の外面に貼り付けた偏光フィルム10の断面を模式的に示したものである。表示面側の偏光フィルム10は、ポリビニルアルコール(PVA)等からなる偏光素子12の両面をトリアセチルセルロース(TAC)等からなる保護フィルム13、14で被覆し、その裏面側に接着剤層15を設け、その鑑賞側にハードコート層16と多層型反射防止膜17を順次形成したものであり、接着剤層15を介して表示面側のガラス基板1に貼着されている。

【0065】ここで、液晶表示装置の内部から射出する 光を拡散させて眩しさを低減させるために、ハードコート層 16の表面を凹凸形状に形成したり或いはハードコート層 16の内部に無機や有機のフイラーを分散させて ハードコート層 16内部で光を散乱させる機能を持たせ た防眩層(アンチグレア層)を兼ねてもよい。

【0066】多層型反射防止膜17の部分は、バックライトユニット11側から鑑賞側に向かって中屈折率層18、高屈折率層19、低屈折率層20が順次積層された

3層構造を有している。多層型反射防止膜17は、高屈 折率層19と低屈折率層20が順次積層された2層構造 であってもよい。なお、ハードコート層16の表面が凹 凸形状に形成される場合には、その上に形成される多層 型反射防止膜17も図2に示すように凹凸形状となるこ とが一般的である。

【0067】低屈折率層20は、例えば、シリカやフツ 化マグネシウム等の無機物、フツ素系樹脂等を含有する 塗工液から得られる屈折率1.46以下の塗工膜を用い て形成することができる。また、中屈折率層18及び高 屈折率層19は、本発明のコーティグ組成物を塗工して 形成することができ、中屈折率層18には屈折率1.4 6~1.80の範囲の光透過層、高屈折率層19には屈 折率1.65以上の光透過層が使用される。

【0068】この多層型反射防止膜17の作用により、外部光源から照射された光の反射率が低減するので、景色や蛍光燈の映り込みが少なくなり、表示の視認性が向上する。また、ハードコート層16を防呟層を兼ねたものとすることができるので、内部からの直進光及び外光が散乱されるために、反射のぎらつき感が軽減し、表示の視認性がさらに向上する。

【0069】液晶表示装置101の場合には、偏光素子12と保護フィルム13、14からなる積層体に本発明のコーティング組成物を塗布して屈折率を1.46~1.80の範囲で調節した中屈折率層18と屈折率を1.65以上に調節した高屈折率層19を形成し、さらに低屈折率層20を設けることができる。そして、多層型反射防止膜17を含む偏光フィルム10を接着剤層15を介して鑑賞側のガラス基板1上に貼着することができる。

【0070】これに対し、CRTの表示面には偏光フィルム10を貼着しないので、反射防止膜を直接設ける必要がある。しかしながら、CRTの表示面に本発明のコーティング組成物を塗布するのは煩雑な作業である。このような場合には、本発明の塗膜を含んでいる反射防止フィルムを作製し、それを表示面に貼着すれば反射防止膜が形成されるので、表示面に本発明のコーティング組成物を塗布しなくて済む。

【0071】光透過性を有する基材フィルムの一面側又は両面に、光透過性を有し且つ互いに屈折率が異なる光透過層を二層以上積層してなり、該光透過層のうちの少なくとも一層を本発明の塗膜で形成することにより、反射防止フィルムが得られる。基材フィルム及び光透過層は、反射防止フィルムの材料として使用できる程度の光透過性を有する必要があり、できるだけ透明に近いものが好ましい。

【0072】図3は、本発明の塗膜を含んだ反射防止フィルム102の一例の断面を模式的に示したものである。反射防止フィルム102は、光透過性を有する基材フィルム21の一面側に、本発明のコーティング組成物

を塗布して高屈折率層22を形成し、さらに高屈折率層22の上に低屈折率層23を設けたものである。この例では、互いに屈折率の異なる光透過層は高屈折率層22・と低屈折率層23の二層だけだが、光透過層を三層以上設けてもよい。その場合には、高屈折率層22だけでなく中屈折率層23も、本発明のコーティング組成物を塗布して形成することができる。

[0073]

【実施例】〔実施例1〕

## コーティング液の調製及び塗膜の形成

#### 1)酸化チタン分散液の調製

高屈折率材料としてルチル型酸化チタン含量が79~85%で、 $Al_2O_3$ 及びステアリン酸で表面処理し、一次粒径O. O1~O.  $O3\mu$ mで、比表面積が50~6Om $^2$ /gで、吸油量が24~3Og/1OOgで、表面が撥水性のルチル型酸化チタン(TTO51(C):商品名、石原産業社製)を用意した。電離放射線硬化性パインダー成分として、ペンタエリスリトールトリアクリレート(PET3O:商品名、日本化薬社製)を用意

(酸化チタン分散液の組成)

した。アニオン性の極性基を有する分散剤としては、顔料に親和性のあるブロック共重合体(ディスパーピック163:商品名、ピックケミー・ジャパン社製)を用意した。光開始剤としては、1ーヒドロキシーシクロヘキ、シルーフェニルーケトン(イルガキュアー 184:商品名、日本チバガイギー社製)を用意した。有機溶剤としては、メチルイソブチルケトンを用意した。

【0074】ルチル型酸化チタン、ペンタエリスリトールトリアクリレート、分散剤(ディスパービック 163、商品名、ビックケミー・ジャパン社製)、および、メチルイソブチルケトンをマヨネーズ瓶に入れ、混合物の約4倍量のジルコニアビーズ(φ0.3mm)を媒体に用いてペイントシェーカー(商品名、浅田鉄工(株)製)で10時間撹拌し、撹拌後に光開始剤(イルガキュアー 184:商品名、日本チバガイギー社製)を加えて下記組成の酸化チタン分散液物を得た。得られた酸化チタン分散液の組成は以下の通りである。

[0075]

ルチル型酸化チタン: TTO51 (C) (商品名、石原産業社製) 1 0 重量部分散剤: Disperbyk 1 6 3 (商品名、ビックケミー・ジャパン社製) 2 重量部光硬化性樹脂: PET30 (商品名、日本化薬社製) 4 重量部光開始剤: IRGACURE184 (商品名、日本チバガイギー社製)

0. 2 重量部

溶剤:MIBK(商品名、純正化学社製)

37.3重量部

亜鉛キレート化物として亜鉛アセチルアセトナート(松本交商社製)をメタノールに溶解させ、該溶解したものを前記酸化チタン分散液中の酸化チタンに対して、10 重量%(1重量部)になるように酸化チタン分散液に加えて、スターラーで30分撹拌を行い、コーティング組

【0076】2) 亜鉛キレート化物の添加

成物とした。

【0077】3) 塗膜の作成方法

前記工程で調製直後のコーティング組成物を、厚さ50 μmの表面無処理TAC基材(FT-T80UZ、商品名、富士フィルム社製)上にパーコーター#2で塗工し、60℃で1分間加熱乾燥した後、UV照射装置(フュージョンUVシステムズジャパン(株)製)のHバルブを光源に用いて500mJの照射量で硬化させ、硬化後膜厚が0.1μmの透明膜を形成した。

【0078】得られた塗布膜の耐光性試験は、サンシャインウェザーメーターを用い、63℃降雨における60時間、120時間、200時間を経た塗布膜について、 #0000のスチールウールを用い、200g荷重で20回表面を擦ることによる耐スチールウール性の評価にて行った。その結果を下記の表1に示す。表1によれ

ば、酸化チタンに対して亜鉛キレート化物を10重量%添加することで、耐光性が改善されることが確認できた。

【0079】〔実施例2〕

## コーティング液の調製

亜鉛キレート化物として亜鉛アセチルアセトナート(松本交商社製)をメタノールに溶解させ、酸化チタンに対して5重量%(0.5重量部)になるように液を調整後、酸化チタン微粒子を加え、スターラーで1時間撹拌した。その後、溶剤(メタノール)を飛ばすために、ボーブンで70℃の熱処理を行い、メタノールを完全に除去して、亜鉛キレート化物でコーティングした酸化チタン微粒子を得た。その後、分散剤、光硬化性樹脂、溶剤を前記実施例1と同じ組成に配合したものに、前記工程で得られた亜鉛キレート化物でコーティングした酸化チタン微粒子を添加して前記実施例1と同じルコニアビーズを媒体に用いてペイントシェーカーで10時間撹拌し、撹拌後に光開始剤を加え、コーティング組成物とした。得られたコーティング組成物の組成は以下の通りである。

[0080]

ルチル型酸化チタン: TTO51 (C) (商品名、石原産業社製) 10重量部 亜鉛アセチルアセトナート(松本交商社製) 0 5重量部 分散剤: Disperbyk 163 (商品名、ビックケミー・ジャパン社製) 2重量部 光硬化性樹脂: PET30 (商品名、日本化薬社製)

4重量部

光開始剤:IRGACURE184(商品名、日本チバガイギー社製)

0. 2 重量部

溶剤: MIBK(商品名、純正化学社製)

37. 3重量部

## 【0081】 <u>塗膜の作</u>成方法

前記工程で調製直後のコーティング組成物を、前記実施 例1と同じ方法で厚さ50μmの表面無処理TAC基材 (FT-T80UZ、商品名、富士フィルム社製)上に \* 塗布して本実施例2の塗膜を得た。得られた塗膜につい て前記実施例1と同じ方法で耐光性試験を行った。得ら れた結果を下記の表1に示す。表1によれば、本実施例 2による酸化チタンを亜鉛キレート化物でコーティング することにより、前記実施例1の酸化チタン分散液に単 に亜鉛キレート化物を添加するよりも、亜鉛キレート化 物が半分の量で、同等の効果が得られたことが分かる。 【〇〇82】〔比較例1〕酸化チタンの表面が分散性の み確保するためにステアリン酸で表面処理したルチル型 酸化チタンを用いること、及び亜鉛キレート化物を用い ないこと以外は全て前記実施例1と同様にして、コーテ ィング組成物を調製し、該コーティング組成物を用いて 前記実施例1と同じようにして塗膜を形成した。得られ た塗膜について前記実施例1と同じ方法で耐光性試験を 行った。得られた結果を下記の表1に示す。表1によれ ば、得られた塗膜の耐光性試験では60時間の時点で劣 化した。

【0083】 [比較例2] 酸化チタンの光触媒活性を抑制する目的で、AI2O3 およびステアリン酸で表面処理したルチル型酸化チタンを用いること、及び亜鉛キレート化物を用いないこと以外は全て前記実施例1と同様にして、コーティング組成物を調製し、該コーティング組成物を用いて前記実施例1と同じようにして塗膜を形成した。得られた塗膜について前記実施例1と同じ方法で耐光性試験を行った。得られた結果を下記の表1に示す。表1によれば、得られた塗膜の耐光性試験では60時間までは密着性を保つが、120時間での劣化が顕著となる。

[0084]

【表1】

サンプル名	添加量	耐光性					
	(%)	6 0 時間	120時間	200時間			
実施例1	10	A	. В	В			
実施例 2	5	A	В	В			
比較例1	0	E	E	Е			
比較例 2	0	Α	E	Е			

A: 傷なし B: 多少傷有り C: 剥離ないが傷有り

D: 傷多く多少剥離 E: 完全に剥離

#### [0085]

【発明の効果】本発明のコーティング組成物は、塗工液としての分散性、分散安定性に優れ、保存性に優れ、塗工適正にも優れており、本発明のコーティング組成物を用いて形成した塗膜は、ヘイズ値が小さく、高屈折率微粒子として添加した金属酸化物微粒子の光触媒作用による塗膜の劣化を消失又は抑制することができる。本発明の塗膜は、反射防止膜、反射防止フィルムに好適に適用でき、本発明は、塗膜の劣化を消失又は抑制された反射防止膜、或いは該反射防止膜を適用した画像表示装置を提供することができる。

### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の塗膜を含んだ多層型反射防止膜により 表示面を被覆した液晶表示装置の一例であり、その断面 を模式的に示した図である。

【図2】図1の液晶表示装置における表示面側のガラス

基板1の外面に貼り付けた偏光フィルム10の断面を模式的に示したものである。

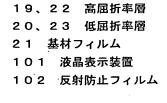
【図3】本発明の塗膜を含んだ反射防止フィルムの一例 であり、その断面を模式的に示した図である。

### 【符号の説明】

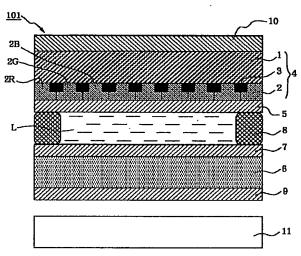
- 1 表示面側のガラス基板
- 2 画素部
- 3 ブラックマトリックス層
- 4 カラーフィルター
- 5,7 透明電極層
- 6 背面側のガラス基板
- 8 シール材
- 9 配向膜
- 10 偏光フィルム
- 11 バックライトユニット
- 12 偏光素子

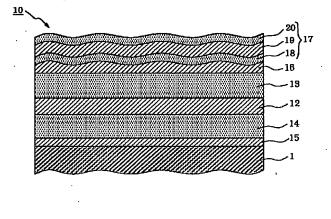
- .13、14 保護フィルム
- 15 接着剤層
- 16 ハードコート層
- 17 多層型反射防止膜
- 18 中屈折率層

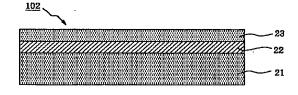
【図1】



【図2】







【図3】

## フロントページの続き

(51) Int. CI. 7	識別記 <del>号</del>	FI	テーマコード(参考)
CO8F 2/50		CO8F 2/50	5 G 4 3 5
. CO9C 1/00		CO9C 1/00	•
3/08		3/08	
CO9D 4/00		C O 9 D 4/00	
5/00		5/00	Z
7/12		7/12	•
171/00		171/00	•
201/02		201/02	
G02B 1/11	•	G09F 9/00	3 1 3
G09F 9/00	3 1 3	G02B 1/10	Α

F ターム(参考) 2K009 AA05 AA06 AA12 AA15 CC03 CC09 CC26 CC45 DD02 4F100 AA17A AA21A AA25A AA27A AA28A AA29A AH08A AK54A AR00C AT00B BA02 BA03 BA07 BA10B BA10C BA26 CC00A DE01A GB41 JB14A JN06 JN18A JN18B JN18C JN30 YY00A YY00B

> 4J011 PA04 PA16 PA90 PC08 QA17 QA23 RA08 RA11 RA12 SA61 SA78 SA83 UA01 UA04 WA02

> 4J037 AA08 AA22 CB26 DD05 DD30 FF03 FF25 FF28 FF43 FF21

EE03 EE25 EE28 EE43 FF21
4J038 CE052 CG031 CG141 CG171
CH021 CH121 CH181 GA03
GA06 GA14 HA216 JA03
JA07 JA17 JA32 JA55 JC38
KA03 KA06 KA09 KA12 KA20
LA03 MA02 MA09 MA12 MA14
NA01 NA03 NA17 NA24 NA26
PA17 PB11 PC03 PC08
5G435 AA01 GG11 HH01 HH03 HH20

KK07